

سعة التبادل الأيوني في أطيان المونتمورلونيت الصناعية العراقية واعتمادها لتقدير محتوى المونتمورلونيت في الطين المنتج

خلدون صبحي البصام*، شيماء محمد عبد الرحمن** وسلامه جلوب رشيد***

الاستلام: 2008 /12 /03، القبول: 2009/04 /30
الكلمات الدالة: مونتمورلونيت، سعة التبادل الأيوني، العراق

المستخلص

يتناول هذا البحث خاصية سعة التبادل الأيوني في أطيان المونتمورلونيت الصناعية التي تنتجها الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين من منجم الصفرة في الصحراء الغربية وإمكانية اعتمادها كدالة كمية على محتوى معدن المونتمورلونيت، فضلاً عن دراسة تأثير حرارة التسخين على سعة التبادل الأيوني لهذه الأطيان. تمت دراسة ومعالجة كافة البيانات التحليلية التي تمت على الراسب وتضمنت حوالي 375 عينة فضلاً عن إعداد مجموعة من العينات القياسية لهذا الغرض. بينت النتائج انه بالإمكان الاعتماد على سعة التبادل الأيوني لتقدير محتوى المونتمورلونيت في هذه الأطيان بموثوقية مقبولة باعتماد طريقه المثل الأزرق وبدقة لا تقل عن طريقة حيود الأشعة السينية، فضلاً عن إمكانية تدقيق النتائج بالمقارنة مع تركيز الألومينا في هذه الأطيان.

CATION EXCHANGE CAPACITY IN IRAQI INDUSTRIAL MONTMORILLONITIC CLAYSTONES AND THEIR USE IN THE ESTIMATION OF MONTMORILLONITE CONTENT IN THE PRODUCED CLAY

Khaldoun S. Al-Bassam, Shaima'a M. Abdul Rahman and
Sallama Ch. Rashid

ABSTRACT

This work is concerned with cation exchange capacity (CEC) of the industrial montmorillonitic claystones produced by GEOSURV from Safra Mine in Western Desert and the possible use of CEC as a quantitative indicator of montmorillonite content as well as to study the effect of heating on the cation exchange capacity of these clays. Analyses and tests of about 375 samples of these clays, previously analyzed, were studied and processed. Moreover, a series of standards were prepared to support the ideas and aims of this work. The results show the possible use of CEC to estimate montmorillonite content with acceptable accuracy using Methylene Blue method. The accuracy of this method is comparable to the mineral estimation by XRD. The results can be controlled by comparison with alumina content of these clays.

* رئيس باحثين، الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين، ص. ب 986 علوية، بغداد

** مهندس أقدم، الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين

*** خبير كيميائي، الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين

المقدمة

التبادل الأيوني في المعادن الطينية وبعض المعادن غير الطينية خاصية مهمة وذات فائدة في التطبيقات الصناعية والزراعية ويتميز معدن المونتمورلونايت بأنه ذو سعة عالية نسبياً للتبادل الأيوني، وله استعمالات صناعية مهمة مثل تحضير سائل حفر الآبار والمواد المساعدة على الترشيح وقصر الألوان ومادة تحشية في صناعة الورق وصناعة الأصباغ. تنتج الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين "خام البنتونايت" وهو أطيان غنية بالمونتمورلونايت الكالسيومي من منجم الصفرة في الصحراء الغربية (تكوين الدكمة، الطباشيري المتأخر) والذي يقع على مبعده حوالي 85 كم جنوب غرب مدينة الرطبة في محافظة الأنبار (شكل 1).

أثبتت الدراسات في العالم إن نسبة المونتمورلونايت يمكن أن تقدر من مخططات حيود الأشعة السينية (Al-Sa'adi, 1992, Carroll, 1970 في Al-Janabi et al., 1992) أو من سعة التبادل الأيوني (Santamarina et al., 2002 في Schenning, 2004) بعد تثبيت تلك السعة للراسب المستهدف في الدراسة وذلك لتباين قيمة تلك السعة للمعدن الواحد من راسب إلى آخر. يهدف هذا البحث إلى تحقيق ما يأتي:

- تحديد سعة التبادل الأيوني لأنواع مختلفة الرتبة من أطيان المونتمورلونايت الصناعية الموجودة في راسب البنتونايت في منجم الصفرة ومقارنتها مع محتوى هذه الأطيان من معدن المونتمورلونايت المقدر بحيود الأشعة السينية وصولاً إلى تحديد إمكانية اعتماد سعة التبادل الأيوني لهذه الأطيان في تحديد كمي لنسبة المونتمورلونايت.
- دراسة تأثير التسخين على سعة التبادل الأيوني في أطيان المونتمورلونايت.
- إعادة النظر بالموصفات التسويقية الحاكمة التي تعتمد عليها الشركة لهذه الأطيان وتقديم التوصيات في هذا المجال بما يتفق مع المنطق العلمي ويحقق توكيد جودة المنتج للاستعمال الصناعي المستهدف.

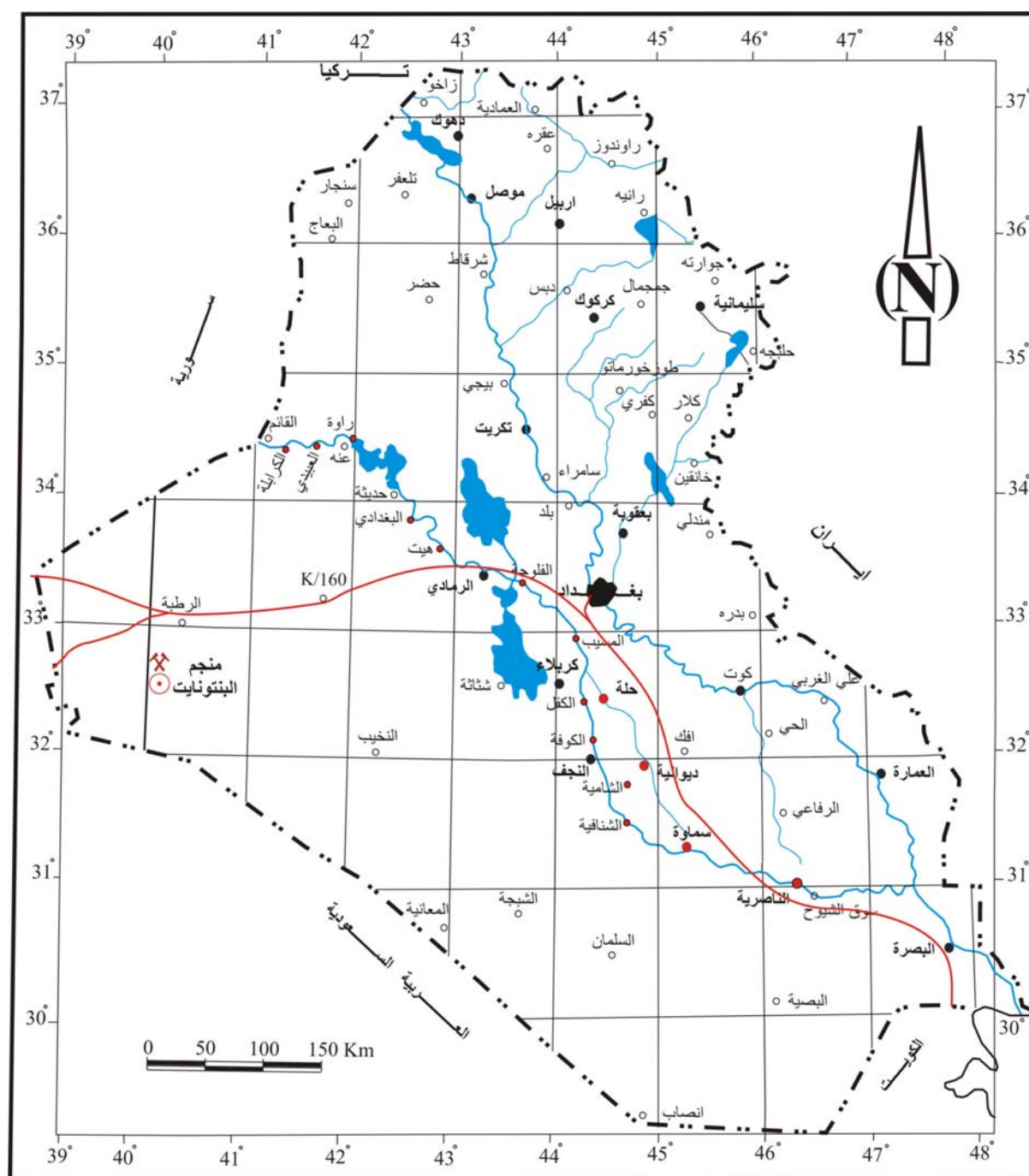
الدراسات السابقة

حظيت أطيان المونتمورلونايت في العراق بالعديد من الدراسات المعدنية والجيوكيميائية والتحريات المعدنية، تناولت في مراحلها المبكرة راسب البنتونايت في قرة تبة وزرلوخ (Zainal and Jargees, 1972 and 1974). أعقب ذلك اكتشاف أطيان المونتمورلونايت في تكوين عكاشات في منطقة طريفوي في الصحراء الغربية (Al-Bassam and Al-Sa'adi 1985) التي تم إجراء عمليات تنقيب فيها لاحقاً وتبين احتوائها على شوائب عالية المحتوى من معدن الكالساييت (خضير وآخرون، 1987).

اكتشفت راسب أطيان المونتمورلونايت في تكوين الدكمة (المستريختي) في أواخر عقد الثمانينات من القرن الماضي خلال تنفيذ مشروع المسح الجيولوجي التفصيلي للاستكشاف عن راسب الفوسفات في الصحراء الغربية (Al-Bassam and Saeed, 1989). أثارت تلك الرواسب الاهتمام لوجود طبقة من الأطيان في قاعدة التتابع تتميز بنقاوة عالية وصلت فيها نسبة المونتمورلونايت إلى 80% كمعدل وتم التنقيب فيها للوصول إلى صنف تحري A (Al-Bassam et al., 1989) تبع ذلك تقدير آخر لاحتياطي هذه الأطيان ضمن أصناف تحري C1، C2 و B، حيث تم تعزيز الاحتياطي (Al-Bassam, 1992).

ثبت نجاح هذه الأطيان عالية النقاوة في الوصول إلى المواصفات العالمية الخاصة بالموصفات التيارية لأطيان حفر الآبار النفطية وذلك على المستوى المختبري (البصام وآخرون 1989 و Abdul Razzak et al., 1990) وتمت تجربتها في حفر بئر نفطي في حقول البصرة بنجاح (العكيلي وآخرون 1990) ومن ثم اعتمدتها وزارة النفط في تحضير سائل الحفر، حيث يتم تنشيطها بالصوديوم موضعياً قبل الاستعمال. اعتمد ذلك على التجارب التي قامت بها الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين في نهاية عقد الثمانينات من القرن الماضي لتنشيط أطيان المونتمورلونايت العراقية بالصوديوم للوصول بها إلى المواصفات التيارية العالمية الخاصة بأطيان الحفر (البصام وآخرون 1989، Abdul Razzak et al., 1990) وقد ثبت بالتجارب أن الأطيان التي حققت تلك المواصفات بعد التنشيط كانت ذات محتوى واطئ من أكسيد الكالسيوم (أقل من 5%) في حين لم تحقق الأطيان الأخرى ذات المحتوى الأعلى من (CaO) تلك المواصفة.

بينت نتائج الدراسات السابقة إن أطيان المونتمورلونايت في راسب الصفرة تتكون من المعادن الآتية بنسب مختلفة (Al-Bassam et al., 1989): المونتمورلونايت والبالغورسكايت والكوارتز والكالسايت والجبس والأباتايت والهالايت، وتمثل المعادن الطينية أكثر من 85% من المكونات المعدنية لهذا الراسب ويعتبر الكالساييت المخفف الرئيسي للمعادن الطينية والعامل الحاسم في تحديد رتبة الخام وحدود الطبقة الصناعية أثناء الاستخراج. يوضح الجدول (1) التركيب المعدني والكيميائي للطبقة الصناعية لهذا الراسب.



شكل 1: خريطة موقعية لمنجم أطيان البنتونايت في وادي بشيرة،
الصحراء الغربية العراقية

جدول 1: التحليل الكيميائي والمعدني لأطياف المونتمورلونيت الصناعية (Al-Bassam et al., 1989)

	المعدل %	المدى %
SiO ₂	56.77	54.61 - 59.83
Al ₂ O ₃	15.67	13.70 - 16.69
Fe ₂ O ₃	5.12	4.88 - 5.66
CaO	4.48	2.80 - 5.80
MgO	3.42	3.06 - 3.76
K ₂ O	0.60	0.40 - 0.90
Na ₂ O	1.11	0.65 - 1.80
SO ₃	0.59	0.10 - 1.95
P ₂ O ₅	0.65	0.47 - 0.91
Cl	0.57	0.10 - 1.22
L.O.I	9.49	8.37 - 13.27

	المعدل %	المدى %
Montmorillonite	80	70 - 85
Palygorskite	7	5 - 10
Quartz	5	3 - 7
Calcite	4	1.6 - 5.9
Apatite	2	1.4 - 2.7
Gypsum	1	0.2 - 3.9
Halite	1	0.2 - 1.8

المعادن الطينية وخاصة التبادل الأيوني

الأطياف فصيلة من المعادن تتميز بنعومة حبيباتها (أقل من 2 مايكرون) وتركيبها من سيليكات الألمنيوم المائية وهي ناتج تجوية معادن أخرى وتوجد في الرسوبيات بشكل أساسي. المعادن الطينية الرئيسية هي: الكاولينايت، الهالوسايت، الإلايت، السمكتايت (العائلة الطينية للمونتمورلونيت)، الفيرمكيولايت، الكلورايت، الباليغورسكايت والسبيولايت. تتميز المعادن الطينية بقابليتها على إمتزاز بعض الأيونات الموجبة والسالبة والاحتفاظ بها في حالة قابلة للتبادل الأيوني مع أيونات أخرى ذات أفضلية أكبر للإمتزاز، وبالتالي إعادة إطلاقها إلى الوسط المائي ويتم التصاق الأيونات القابلة للتبادل على سطح المحيط الخارجي لبناء السيليكا - الألومينا الذي يكون البنية البلورية للمعادن الطينية ويتم قياس سعة التبادل الأيوني بالملي مكافئ لكل 100 غم (meq/ 100gm). الأيونات الموجبة الرئيسية الشائعة في هذا المجال هي: Na^+ ، NH_4^+ ، K^+ ، H^+ ، Mg^{2+} ، Ca^{2+} ، أما الأيونات السالبة الرئيسية الشائعة فهي: SO_4^{2-} ، Cl^- ، PO_4^{3-} ، NO_3^- . تعود خاصية التبادل الأيوني في الأطياف إلى عدة مسببات سبق تحديدها بما يأتي (Grim, 1968):

- الأواصر المنكسرة حول حافات وحدات السيليكا - الألومينا التي تتسبب في شحنات كهربائية غير مستقرة، بحيث تحتاج إلى أيونات (موجبة أو سالبة) لكي تكافئ الشحنة الكهربائية للمعدن الطيني.
- الإحلالات ضمن الخلية البلورية للمعادن الطينية وخاصة عندما يحل الألمنيوم ثلاثي التكافؤ (Al^{3+}) محل السيليكا رباعية التكافؤ (Si^{4+}) في الطبقة الرباعية (tetrahedral sheet)، أو أيونات ثنائية التكافؤ، مثل Mg^{2+} محل الألمنيوم ثلاثي التكافؤ في الطبقة الثمانية من التركيب البلوري (octahedral sheet)، حيث ينتج عن مثل هذه الإحلالات وجود شحنة إجمالية سالبة ينتج عنها حالة عدم استقرار في الشحنة الكهربائية مما يستدعي إمتزاز أيونات موجبة لمعادلة فرق الشحنة والوصول إلى حالة الاستقرار الكهربائي (Grim, 1968 and Bala et al., 2000).
- يمكن أن تعود خاصية التبادل الأيوني إلى أيونات الهيدروجين المرتبطة بجذر الهيدروكسيل والمعرضة للتبادل بأيونات أخرى، عندما تكون على حافات الوحدة البلورية للأطياف (Grim, 1968).

تتباين سعة التبادل الأيوني (CEC) في المعادن الطينية ويتميز معدن المونتمورلونايت بسعة عالية (جدول 2)، وهناك مدى واسع لهذه السعة لكل معدن طيني وتعتبر الدالة الهيدروجينية (pH) لمحيط التبادل الأيوني أحد العوامل المهمة في تحديد سعة التبادل الأيوني للأطيان وكذلك الحجم الحبيبي للأطيان ونوع الأيونات المتبادلة (Grim, 1968). على هذا الأساس يتميز المونتمورلونايت في كل راسب وأحياناً في كل طبقة ضمن الراسب الواحد بسعة تبادل أيوني معينة ولا يجوز التعميم في هذا المجال، حيث يجب أن تحدد هذه السعة لكل حالة على حدة. يتميز المونتمورلونايت الصوديومي بسعة أعلى للتبادل الأيوني من المونتمورلونايت الكالسيومي بسبب القابلية الأعلى للانتفاخ للنوع الأول (Grim, 1968).

جدول 2: سعة التبادل الأيوني (CEC) للمعادن الطينية الرئيسية (Grim, 1968)

المعدن	سعة التبادل الأيوني (meq/ 100 gm)
كاؤلينايت	3 – 15
هالوسايت (2H ₂ O)	5 – 10
هالوسايت (4H ₂ O)	40 – 50
إلايت	10 – 40
كلورايت	10 – 40
باليجورسكايت وسيبيولايت	3 – 15
مونتمورلونايت	80 – 150

استناداً إلى النتائج التي عرضها Grim (1968) يتميز المونتمورلونايت الكالسيومي بفقدان تدريجي لسعة التبادل الأيوني بالتسخين إلى درجة C 300°، حيث تنخفض السعة من (41 – 93) meq/ 100 gm حيث يفقد الانتفاخ انخفاض مفاجئ للسعة من (12 – 41) meq/ 100 gm بين درجات الحرارة C (300 – 390) حيث يفقد الانتفاخ البلوري الداخلي للمعدن. بالمقارنة مع ذلك يفقد المونتمورلونايت الصوديومي قليلاً من سعة التبادل الأيوني بالتسخين إلى C 300° من (90 – 95) meq/ 100 gm. في درجة حرارة C 700° وبعد فقدان المونتمورلونايت للهيدروكسيل (OH) الموجود في التركيب البلوري تنخفض سعة التبادل الأيوني إلى 3.4 meq/ 100 gm.

يعود انخفاض القابلية على التبادل الأيوني إلى فقدان القابلية على الانتفاخ (swelling) لهذه الأطيان. وقد علل Hofmann and Endell (1939) in Grim (1968) ذلك بأن تسخين الطين يؤدي إلى تغلغل الأيونات القابلة للتبادل الأيوني إلى داخل التركيب البلوري للمونتمورلونايت وكلما كانت هذه الأيونات ذات أقطار بلورية أصغر كلما كانت حركتها أسهل إلى داخل التركيب البلوري مما يفسر الانخفاض الأكبر في سعة التبادل الأيوني للمونتمورلونايت الكالسيومي عند التسخين قياساً على المونتمورلونايت الصوديومي بالنظر إلى أن أيون الكالسيوم أصغر من أيون الصوديوم.

في الدراسات الحديثة هناك تفسير مختلف لهذه الظاهرة حيث بين Sarikaya et al. (2000) إن انخفاض القابلية على التبادل الأيوني (CEC) يعود إلى التشوه الذي يحصل للطبقات البلورية لهيكل المونتمورلونايت بالحرارة والنتائج عن فقدان الأشكال المختلفة من الماء الموجود بين الطبقات وضمن البناء البلوري للمعدن. وبين المصدر أعلاه إن التسخين لغاية C 500° ينتج عنه انخفاض قليل في قابلية التبادل الأيوني وتم تبرير ذلك بأن عملية إزاحة الماء من المونتمورلونايت في هذه الدرجة الحرارية عملية عكسية، حيث تبقى القابلية للمعدن لاستعادة الماء بعد ذلك، في حين أن درجات الحرارة الأعلى تعمل على إحداث طرد نهائي (تدريجي) للماء البلوري وينتج عنه تشوه في الطبقات البلورية.

تبرز أهمية خاصية التبادل الأيوني في الأطيان في عدة مجالات، أهمها في المجال الزراعي، حيث توفر هذه الخاصية إمكانية الاحتفاظ بالعناصر المفيدة للنبات وتوفيرها كغذاء عند إعادة إطلاقها بفعل التبادل الأيوني في محيط التربة. وفي المجال الصناعي، تكمن أهمية هذه الخاصية في استعمال الأطيان في عمليات الترشيح والتنقية لقابليتها على التبادل الأيوني واستيعاب الأيونات غير المرغوبة من محيط الترشيح في مواقع قابلة للتبادل. كما يمكن الاستفادة من خاصية التبادل الأيوني في تحسين مواصفات بعض الأطيان الصناعية بفعل التنشيط بأيونات تعمل على زيادة كفاءتها ومواصفاتها التيارية كما هو الحال في تنشيط أطيان المونتمورلونايت الكالسيومي بالصوديوم.

أسلوب العمل

اعتمدت الدراسة الحالية على كافة التحليلات والقياسات الخاصة بتحديد سعة التبادل الأيوني ونسبة المونتمورلونايت والتركيب الكيميائي التي تمت سابقاً على هذه الأطيان، فضلاً عن عدد من العينات القياسية التي تم تحضيرها لتحقيق هدف الدراسة. تم تصنيف البيانات المتوفرة لحوالي 375 عينة من الأطيان على أساس قيمة سعة التبادل الأيوني الى عدة أصناف هي: (> 50 ، $50 - 60$ ، $60 - 61$ ، $70 - 71$ ، $80 - 81$ ، $90 - 91$ ، $100 - 100$ ، $100 < 100$) meq/ 100gm، واستخراج ما يقابلها من نسب معدن المونتمورلونايت وأوكسيد الكالسيوم. اعتمدت المعدلات لهذه المتغيرات لكل صنف لغرض رسم منحنيات تبين العلاقات الارتباطية بين هذه المتغيرات فضلاً عن استخراج معاملات الارتباط (correlation coefficient) بين المتغيرات أعلاه، حسب البرنامج الحاسوبي المعروف في (Aull (2005).

اعتمد التحليل الكيميائي للعينة القياسية لاستخراج وتقدير نسب المعادن المختلفة الموجودة في الطين الخام وتمت مقارنة النتائج، وخاصة ما يتعلق بنسب المونتمورلونايت مع مثيلاتها في التحليل الكيميائي وسعة التبادل الأيوني الموجودة في الدراسات السابقة. أعدت عينات قياسية بتخفيف العينة القياسية الأساس، وهي عينة من الإنتاج النمطي المطحون لمنجم الصفرة، بتخفيفها بكاربونات الكالسيوم بنسب مختلفة تراوحت من (10 - 50) % للحصول على مجموعة عينات قياسية ذات تراكيز مختلفة من معدن المونتمورلونايت وأوكسيد الكالسيوم، تم اعتمادها لإعداد منحنيات بيانية إضافية وجرى قياس سعة التبادل الأيوني لها بأكثر من طريقة.

تم حساب سعة التبادل الأيوني في الدراسات السابقة بطريقة كلوريد الأمونيوم كما موضح في الملحق رقم (1) (السعدي 1992 في: Al-Janabi et al., 1992). وتم إجراء مقارنة في هذه الدراسة مع طريقة أخرى لقياس سعة التبادل الأيوني، هي طريقة المثل الأزرق وكما موضح في الملحق رقم (2) (Santamarina et al., 2002 في: Schenning, 2004). تم تحديد نسبة معدن المونتمورلونايت في الدراسات السابقة من مخططات حيود الأشعة السينية، كما موضح في الملحق رقم (3) (السعدي 1992 في: Al-Janabi et al., 1992)، فضلاً عن ذلك جرى تدقيقها كيميائياً في الدراسة الحالية. أجريت تجارب لقياس سعة التبادل الأيوني بطريقة المثل الأزرق لعينات من أطيان المونتمورلونايت بعد تسخينها لمدة أربع ساعات وبدرجات حرارة 100°C ، 200°C ، 300°C ، 400°C و 500°C وذلك لدراسة تأثير الحرارة على سعة التبادل الأيوني لهذه الأطيان.

النتائج

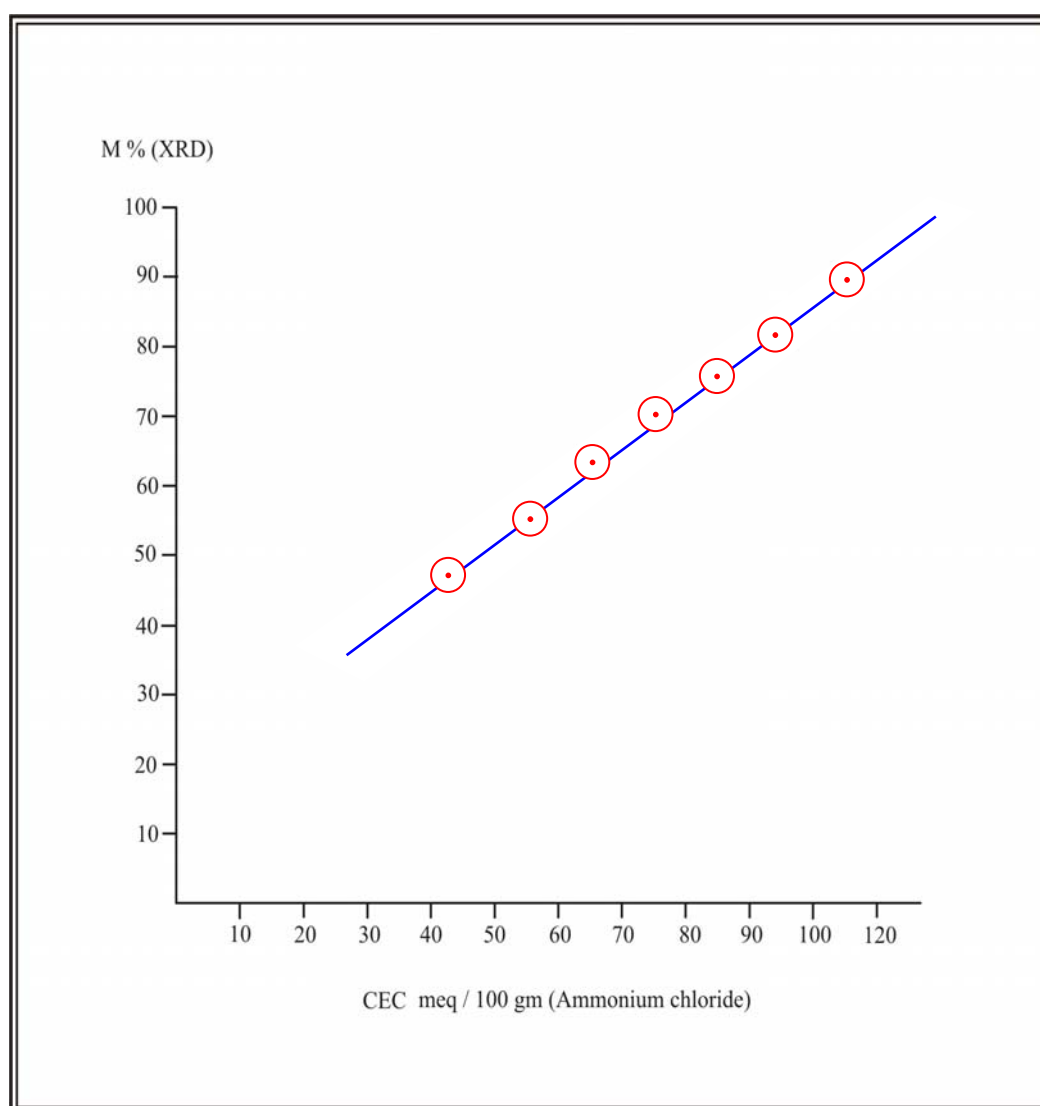
■ عينات الراسب الكلي

تشير النتائج السابقة لحوالي 375 عينة (Al-Bassam et al., 1989) إلى مدى واسع من تراكيز CaO في أطيان المونتمورلونايت (موضوع الدراسة)، حيث تتراوح بين (1.4 - 43.2) % في كامل سمك الطبقة الطينية، ويتباين كذلك محتوى هذه الأطيان من المونتمورلونايت بمدى واسع ($> 40 - 90$) %، وتبعاً لذلك تباينت سعة التبادل الأيوني بين (34 - 114) meq/ 100 gm. يشير الجدول (3) والشكلين (2 و 3) الى العلاقة بين سعة التبادل الأيوني مع كل من محتوى الأطيان من المونتمورلونايت وأوكسيد الكالسيوم، حيث ترتفع سعة التبادل الأيوني مع زيادة محتوى المونتمورلونايت وتقل هذه السعة مع ازدياد تركيز أوكسيد الكالسيوم.

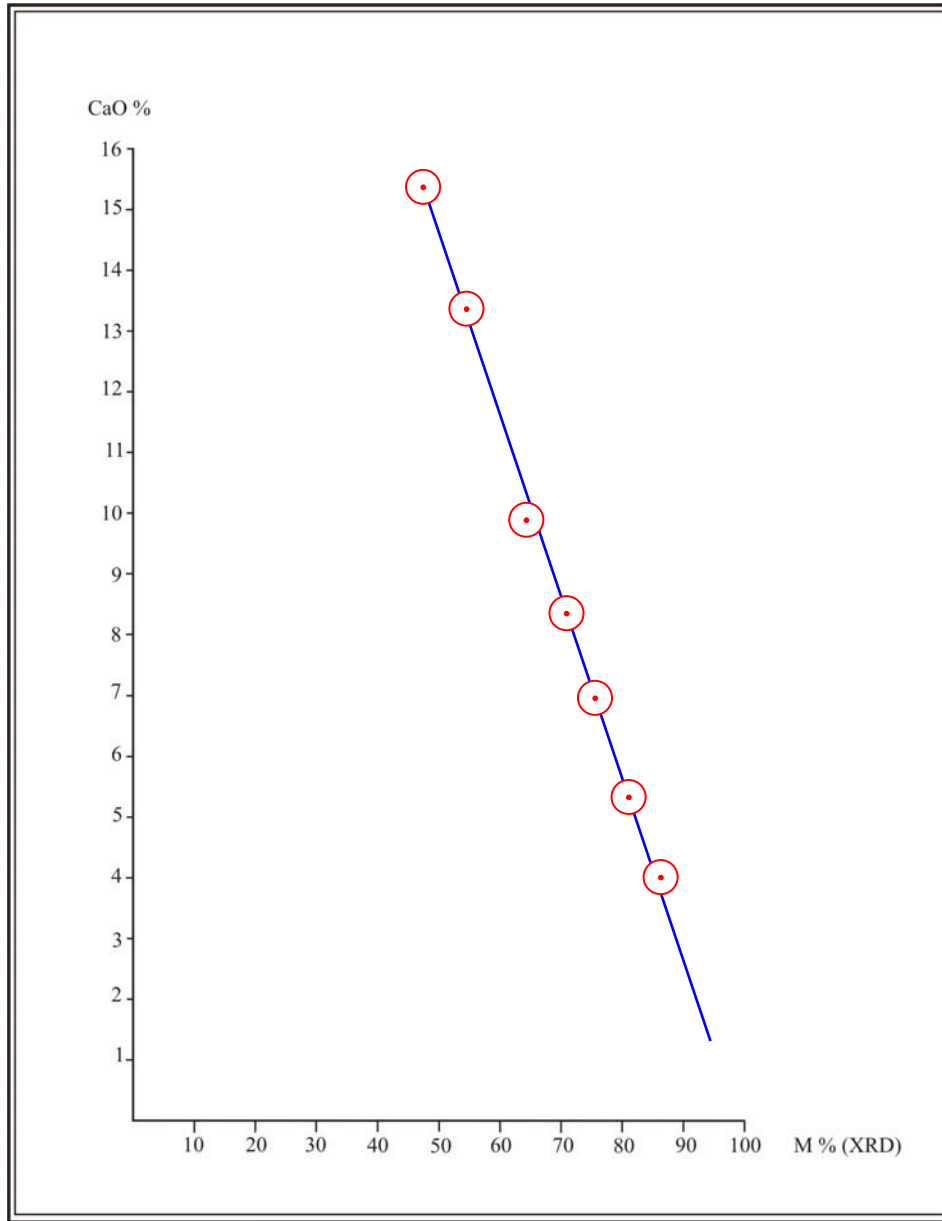
أظهرت معاملات الارتباط لحوالي 375 عينة من الأطيان، هي مجمل ما تم تحليله في أعمال التنقيب المعدني لكافة أصناف الاحتياطي ولكامل سمك الطبقة الطينية، ارتباطاً إيجابياً وثيقاً بين نسبة المونتمورلونايت (M%) المقدرة بحيود الأشعة السينية) وسعة التبادل الأيوني (CEC) meq/ 100gm المحسوبة بطريقة كلوريد الأمونيوم، حيث بلغت $+ 0.79$ ، وارتباطاً سالباً أقل موثوقية نسبياً بين نسبة المونتمورلونايت وأوكسيد الكالسيوم (CaO%) بلغت $- 0.70$ ، وكذلك ارتباطاً سالباً ضعيفاً وضمن الحدود المقبولة معنوياً بين أوكسيد الكالسيوم وسعة التبادل الأيوني بلغت $- 0.58$. كما بينت النتائج ارتباط إيجابي عالي الموثوقية بين محتوى المونتمورلونايت، المقدر في الدراسات السابقة من حيود الأشعة السينية وبين محتواه المقدر في هذه الدراسة على أساس نسبة الألومينا في الأطيان، حيث بلغ معامل الارتباط $+ 0.8$. يوضح المنحني البياني بين المعدلات المحسوبة لمديات مختلفة من قيم سعة التبادل الأيوني وما يقابلها من محتوى المونتمورلونايت الارتباط الإيجابي الوثيق بين هذين المتغيرين (شكل 2) والارتباط السلبي بين نسبة المونتمورلونايت ونسبة أوكسيد الكالسيوم (شكل 3).

جدول 3: معدل محتوى المونتمورلونايت وأوكسيد الكالسيوم في مديات مختلفة من سعة التبادل الأيوني

CEC (meq/ 100 gm)	M (%)	CaO (%)	CEC (meq/ 100 gm)
< 50	47.4	15.3	42.9
50 - 60	55	13.3	55.3
61 - 70	64	9.9	66.2
71 - 80	71	8.3	76.1
81 - 90	76	6.9	85.5
91 - 100	82	5.3	95.6
> 100	87	4.0	106.6



شكل 2: علاقة محتوى المونتمورلونايت مع سعة التبادل الأيوني (معدلات 375 عينة تمثل كافة أصناف الاحتياطي)



شكل 3: علاقة محتوى المونتمورلونائيت وأوكسيد الكالسيوم (CaO) (معدلات 375 عينة تمثل أصناف الاحتياطي)

■ العينات القياسية

اعتمد على عينة من "البنتونايت" المطحون ($75 \mu\text{m}$) من إنتاج الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين النمطي في تحضير عدة عينات قياسية لأغراض هذا البحث. يبين التحليل الكيميائي لهذه العينة تقارب تركيبها الكيميائي بشكل عام مع المعدل العام لتركيب الراسب الصناعي مع وجود اختلافات طفيفة كما يأتي (جدول 4): العينة القياسية تختلف في انخفاض في نسب السيليكا والألومينا وارتفاع في نسب الكالسيوم والمغنيسيا والكبريتات والكلوريد والفقدان بالوزن عند الحرق قياساً على المعدل العام للراسب. لتقدير نسب المكونات المعدنية وأهمها المونتمورلونائيت، تمت المقارنة مع التحليل المثالي لمعدن المونتمورلونائيت في هذا الراسب والذي تم تقديره في دراسة سابقة (Al-Bassam *et al.*, 1989) وجرى تحديثه في هذه الدراسة لاستخراج نسبة المونتمورلونائيت والباليجورسكايت والسيليكا الحرة وأكاسيد الحديد الحرة في هذه العينة، في حين اعتمدت بعض الأكاسيد الدالة على تقدير بقية المعادن، حيث اعتمد P_2O_5 لتقدير نسبة الأباتايت و SO_3 لتقدير نسبة الجبس والكلوريد لتقدير نسبة الهالايت وحسب الكالسيوم المرتبط بهذه المعادن كافة واستخرج من المتبقي من CaO نسبة الكالسايت في العينة القياسية.

يشير الجدول (5) الى ان نسبة المونتمورلونايت المقدرة بهذه الطريقة هي 70% ويتفق ذلك مع معدل محتوى المونتمورلونايت المقاس بحيود الأشعة السينية للأطيان التي تحتوي على نسبة (5 – 6) % CaO (البصام وعبد الرحمن، 2008). يلاحظ وجود فروقات طفيفة في التركيب المعدني للعينة القياسية المقاس بحيود الأشعة السينية عن المعدل العام لراسب أطيان البنتونايت، يمكن تلخيصها بارتفاع نسبة الباليغورسكايت والسيليكا الحرة والكالسايت والجبس والهالايت ووجود أكاسيد حرة للحديد يرافقها انخفاض في نسب المونتمورلونايت والأباتايت في العينة القياسية بالمقارنة مع المعدل العام.

تم تخفيف العينة القياسية الأساس بكميات الكالسيوم النقية لتحضير عدة عينات قياسية بتركيز مختلفة من المونتمورلونايت، واعتمدت نسبة 70% لمحتوى العينة الأساس من المونتمورلونايت. جرى قياس سعة التبادل الأيوني لهذه العينات القياسية بطريقتين هي طريقة كلوريد الأمونيوم (السعدي، 1992 في: Al-Janabi *et al.*, 1992) وطريقة المثل الأزرق (Santamarina *et al.*, 2002 في: Schenning, 2004). تشير النتائج الموضحة في الجدول (6) والشكل (4) الى تقارب قياسات سعة التبادل الأيوني في الطريقتين ووجود علاقة خطية موجبة عالية الموثوقية بين سعة التبادل الأيوني ونسبة المونتمورلونايت.

جدول 4: التحليلات الكيميائية والمعدنية للعينة الأساس المستعملة في تحضير العينات القياسية (%)

التحليل المثالي للمونتمورلونايت *	العينة الأساس	
SiO ₂	54.48	60.0
Fe ₂ O ₃	5.26	5.3
Al ₂ O ₃	14.16	20.0
CaO	5.60	1.6
MgO	3.80	3.3
K ₂ O	0.34	0.5
Na ₂ O	1.20	0.9
SO ₃	1.17	-
P ₂ O ₅	0.53	-
Cl	0.80	-
L.O.I	10.27	8.4
Total	97.61	100.00

* تحليل تقديري تم حسابه من تحليلات كيميائية عديدة للمونتمورلونايت في الراسب المستهدف (Al-Bassam *et al.*, 1989) وتحديثه في هذا البحث

Montmorillonite	70.0
Palygorskite	9.8
Free Silica	6.2
Free Fe- oxides	0.5
Calcite	5.8
Gypsum	2.3
Apatite	1.6
Halite	1.3
Total	97.6

جدول 5: توزيع العناصر الكيميائية على المعادن المكونة للعينه القياسية الأساس

Chemical analysis (%)	Montmorillonite (%)	Palygorskite (%)	Free SiO ₂ ** (%)	Calcite (%)	Gypsum (%)	Apatite (%)	Halite (%)	Free Fe oxides (%)	Total (%)
SiO ₂	42.4	5.9	6.2	—	—	—	—	—	54.5
Fe ₂ O ₃	4.3	0.4	—	—	—	—	—	0.5	5.2
Al ₂ O ₃	13.0	1.2	—	—	—	—	—	—	14.2
CaO	1.1	—	—	2.9	0.8	0.83	—	—	5.6
MgO	2.3	1.3	—	0.2	—	—	—	—	3.8
K ₂ O	0.36	—	—	—	—	—	—	—	0.36
Na ₂ O	0.63	—	—	—	—	0.02	0.5 (Na)	—	1.25
SO ₃	—	—	—	—	1.17	0.03	—	—	1.17
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	0.53	—	—	0.53
Cl	—	—	—	—	—	—	0.8	—	0.8
L.O.I	5.9	1.0	—	2.7	0.46	0.13	—	—	10.16
Total	70.0	9.8	6.2	5.8	2.4	1.6*	1.3	0.5	مجموع المعادن 97.4
									مجموع الأكاسيد 97.6

* يحتوي على 0.06 % F

** موجودة على شكل درنات من الصوان صغير الحجم

جدول 6: تحليلات وقياسات العينات القياسية

(%) CaCO ₃ (added)	CaO (%)	CEC*	CEC**	M (%)
0	5.6	68.8	68.0	70
10	11.2	61.0	63.9	63
20	16.8	56.3	54.2	56
30	22.4	45.3	49.8	49
40	28.00	37.5	41.2	42
50	33.00	34.4	33.6	35

* طريقة المثل الأزرق ** طريقة كلوريد الأمونيوم (مقاسة بوحدات meq/ 100 gm)

M%: العينة الأساس: تم تقدير النسبة من التحليل المثالي لمعدن المونتمورلونايت في الراسب موضوع الدراسة (جدول 4).

■ تأثير التسخين على سعة التبادل الأيوني

بينت تجارب التسخين في الدراسة الحالية إن سعة التبادل الأيوني في عينتين من أطيان المونتمورلونايت موضوع البحث تبقى ثابتة لغاية 200° C، ثم تنخفض في المدى 300 – 400° C بأقل من 5% من السعة الأولية قبل التسخين، وتعود لتنخفض ثانية بحوالي 15% تقريباً في درجة 500° C (جدول 7).

جدول 7: تأثير التسخين على سعة التبادل الأيوني (meq/ 100 gm)

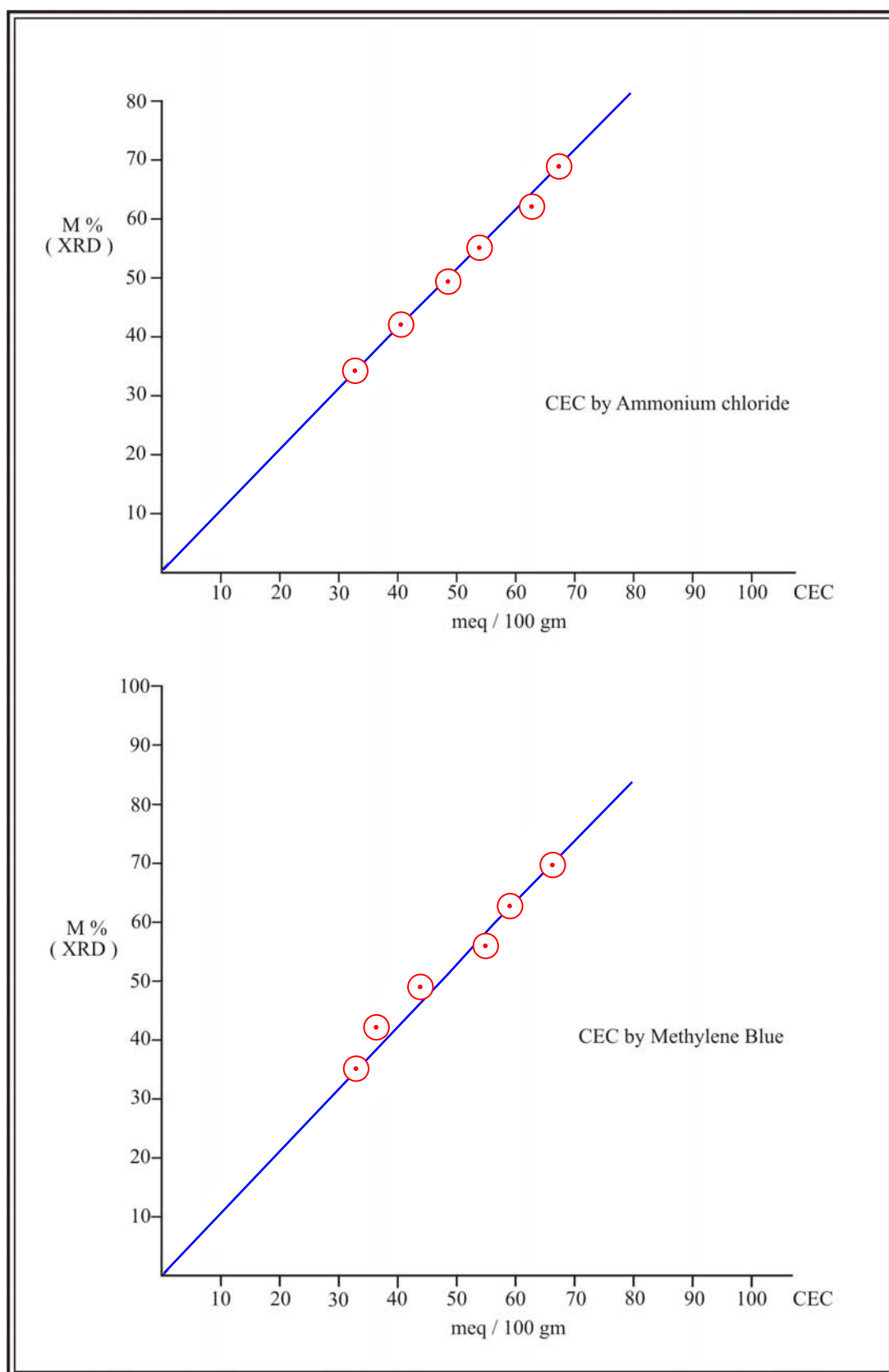
500° C	400° C	300° C	200° C	100° C	بدون تجفيف		درجة الحرارة
63	72	72	78	75	75	CEC	العينة (1)
61	72	72	78	—	—	CEC	العينة (2)

المناقشة

■ جيوكيمياء أطيان المونتمورلونايت قيد البحث

تتكون الأطيان الصناعية الغنية بالمونتمورلونايت في تكوين الدغمة والمنتجة حالياً من قبل الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين من عدة معادن رئيسية وثنائية جميعها تشترك في التركيب الكيميائي للخام المنتج (جدول 5). تشترك السيليكات في معدني المونتمورلونايت والباليجورسكايت (سيليكات الألمنيوم والمغنيسيوم المائية) وهي موجودة بشكل حر أيضاً على شكل كالسيوم، وربما الكوارتز أيضاً وبذلك لا تدل نسبة السيليكات في الخام على نسبة معدن المونتمورلونايت لوجودها في أكثر من معدن. الألومينا موجودة في المعادن الطينية فقط، ولا يمكن تقدير نسبة المونتمورلونايت من نسبة الألومينا لاشتراك معدن الباليجورسكايت في ذلك. الحديد عنصر مهم في تركيب المونتمورلونايت والباليجورسكايت ويشير الفائض منه في العينة القياسية الأساس إلى احتمال وجوده كأكاسيد حرة في هذه الأطيان. وبذلك لا يمكن اعتبار أوكسيد الحديد عاملاً دالاً على نسبة المونتمورلونايت لوجوده في عدة معادن.

إن الكالسيوم أكثر العناصر اشتراكاً في المعادن المكونة لخام "الينتوناييت" موضوع الدراسة، حيث يوجد في المونتمورلونايت كأيون قابل للتبادل، ويقدر أن المونتمورلونايت النقي من هذا الراسب يحتوي على 1.6% CaO قابل للتبادل (Al-Sa'adi, 1975). يوجد الكالسيوم أيضاً في الكالسايت والأباتايت والجبس كعنصر رئيسي وعلى هذا الأساس إن دلت نسبة الكالسيوم على شيء فإنما تدل على نسبة هذه المعادن مجتمعة في الخام، غير أن الدراسات السابقة وقياساً على النسب الوطنية بشكل عام والمستقرة من P₂O₅ (الأباتايت) والكبريتات (الجبس) فإن التغير في تراكيز الكالسيوم في الخام مرجعها بالأساس إلى التغير في تركيز الكالسايت وهو المعدن المخفف الأساسي للمونتمورلونايت والعامل الأساسي الحاكم في تقرير جودة المنتج. غير أنه لا يمكن اعتبار أوكسيد الكالسيوم كدالة مباشرة على نسبة الكالسايت لتوزعه في عدة معادن، كما هو واضح في الجدول (5).



شكل 4: العلاقة الارتباطية بين سعة التبادل الأيوني (CEC) ومحتوى المونتمورلونائيت في العينات القياسية

توجد المغنيسيا في المونتمورلونايت والباليجورسكايت ضمن البناء البلوري لهذين المعدنين وتوجد بنسبة قليلة في الكالسايت المصاحب. البوتاسيوم والصوديوم موجودان بتركيز واطئة، بشكل عام في الخام. الأول موجود بشكل قابل للتبادل الأيوني في المعادن الطينية، والثاني موجود في الهالايث والأباتايت، إضافة إلى المعادن الطينية كأيون قابل للتبادل. الفسفور موجود في الأباتايت فقط والكبريتات موجودة بالأساس في الجبسم مع قليل جداً في الأباتايت، والكلور موجود في الهالايث فقط. فقدان بالوزن عند الحرق على 1000°C مرجعه إلى الماء الزبوليتي والبلوري في المعادن الطينية والأباتايت والجبسم، وإلى الـ CO_2 الموجود في الكالسايت والأباتايت.

■ العلاقات الارتباطية بين المتغيرات

المتغيرات التي تمت دراستها هي نسبة المونتمورلونايت وسعة التبادل الأيوني ونسبة الكالسايت. بالنظر إلى إن المونتمورلونايت أكثر المعادن الطينية قابلية للتبادل الأيوني (Grim, 1968) وأن الباليجورسكايت ذو سعة تبادل واطئة لذلك فإنه من المنطقي أن تكون علاقة CEC مع نسبة المونتمورلونايت ايجابية وعالية الموثوقية، خاصة وأن بقية المعادن (الشوائب) الموجودة في الخام ليس لها القابلية على التبادل الأيوني. العلاقة السالبة بين نسبة المونتمورلونايت وسعة التبادل الأيوني من جهة وبين نسبة أكسيد الكالسيوم من جهة أخرى علاقة منطقية ببررها إن التغير في الكالسيوم مرجعه الأساسي التغير في نسبة الكالسايت الذي يفقد إلى خاصية التبادل الأيوني، وأن التغير في سعة التبادل الأيوني مرجعها الأساسي هو التغير في نسبة المونتمورلونايت وبالتالي كلما زادت نسبة الكالسايت كلما قلت نسبة المونتمورلونايت وبالتالي قلت سعة التبادل الأيوني.

بالنظر إلى العلاقة الخطية شبه الكاملة بين CEC ونسبة المونتمورلونايت (الشكلين 2 و 4) ومعامل الترابط المتميز $(+0.79)$ بين الاثنين، فإنه بالإمكان إيجاد علاقة حسابية لتقدير نسبة المونتمورلونايت في الخام اعتماداً على سعة التبادل الأيوني وذلك لتوفير طريقة ممكنة ومتاحة للمنتج وللزبون للسيطرة النوعية على جودة المنتج، حيث إن تقدير هذه النسبة بحدود الأشعة السينية بصطدم بعدم توفر هذه الأجهزة، إلا في المراكز البحثية المتخصصة ويحتاج إلى خبرة عالية. بالإمكان اعتماد المنحني الذي تم إعداده من نتائج العينات القياسية بين نسبة المونتمورلونايت وسعة التبادل الأيوني (شكل 4) لغرض تقدير نسبة المونتمورلونايت بدقة مقبولة، وعلى الرغم من تقارب نتائج الطريقتين المستعملتين في تحديد سعة التبادل الأيوني (كلوريد الأمونيوم والمثل الأزرق) إلا إن اعتماد الطريقة الثانية أسهل في التطبيق المخبري. يمكن التدقيق والسيطرة النوعية على النتائج بعدة طرق تشمل التحليل الكيميائي وحيود الأشعة السينية. من جانب آخر يمكن تفسير العلاقة الارتباطية الإيجابية الوثيقة بين الألومينا (Al_2O_3 %) وبين نسبة المونتمورلونايت المقطرة بحدود الأشعة السينية بأن معدن المونتمورلونايت هو المعدن الأساسي الحامل للألومينا مع ملاحظة وجود معدن الباليجورسكايت الحامل للألومينا بنسبة أقل في هذه الأطنان.

■ مفارقات تقدير نسبة المونتمورلونايت بالطرق المختلفة

تعتمد الطرق الكيميائية على سعة التبادل الأيوني للمونتمورلونايت الموجود في الخام وكذلك على نسبة الألومينا فيه، في حين تعتمد الأشعة السينية على قياس مساحة القمة الرئيسية لانعكاس (001) لمعدن المونتمورلونايت. في الحالتين هناك مؤثرات قد تعمل على تقليل دقة التقدير. في حالة تقدير سعة التبادل الأيوني بالطرق الكيميائية، يجب ملاحظة أن سعة التبادل الأيوني تتأثر بعدة عوامل منها الدالة الهيدروجينية (pH) والحجم الحبيبي ونوع الأيونات المتبادلة وأن أي اختلاف في هذه العوامل في العينات الطينية التي يتم قياسها قد تنعكس على دقة تقدير نسبة المونتمورلونايت فضلاً عن ذلك إن وجود معدن الباليجورسكايت الذي يتمتع بالقابلية على التبادل الأيوني هو الآخر قد يضيف عاملاً آخر إلى عوامل الخطأ في التقدير، إن هذا لا يعني أن طريقة حيود الأشعة السينية هي الأخرى لا تحتوي على مصادر للخطأ، حيث إن ارتفاع ومساحة القمم الانعكاسية وخاصة للمعادن الطينية ذات الحجم البلوري المتناهي في الصغر يرتبط بدرجة التبلور وحجم البلورات وطريقة تحضير العينة للفحص (شريحة موجهة أو غير موجهة) ونوع المعادن المرافقة التي تلعب دوراً مهماً في بعض الأحيان في حجب جزء من شدة الانعكاسات المنبعثة من المعادن الطينية. الأساليب الكيميائية الأخرى التي يمكن اعتمادها لتقدير نسبة المونتمورلونايت في الخام هي إجراء تحليل للألومينا (Al_2O_3) في هذه الأطنان ومقارنتها بنسبة الألومينا في التحليل المثالي للمونتمورلونايت في هذا الراسب (جدول 4)، وفي هذه الحالة يجب ملاحظة وجود مصدر آخر للألومينا في هذه الأطنان هو الباليجورسكايت الموجود بنسبة تقل عن 10% من المكونات المعدنية.

■ تأثير التسخين على سعة التبادل الأيوني

بينت التجارب الحالية إن أطيان البنتونايت الصناعية المنتجة لا تتأثر بشكل كبير بالتسخين ولغاية 500°C ، حيث لوحظ انخفاض السعة بنسبة حوالي 15% (جدول 7) وفي ذلك اختلاف عن ما قدمه Grim (1968) من نتائج في هذا المجال، حيث أشار الى انخفاض كبير لسعة التبادل الأيوني في المونتمورلونائيت الكالسيومي، من $93\text{ meq}/100\text{ gm}$ الى $12\text{ meq}/100\text{ gm}$ عند التسخين لغاية 390°C .

يمكن تبرير هذا الاختلاف حسب التوجهات العلمية القديمة (Hofmann and Endel, 1939, in Grim, 1968). بأن المونتمورلونائيت موضوع البحث يحتوي، إضافة الى الكالسيوم، وهو الايون الأساسي القابل للتبادل، على الصوديوم والبوتاسيوم بتراكيز مؤثرة (جدول 5) وهذين الايونين من الايونات الكبيرة قياساً على الكالسيوم ويصعب عليها التغلغل الى داخل التركيب البلوري بفعل التسخين. من ناحية أخرى، يمكن تبرير ذلك على ضوء الدراسات الحديثة في هذا المجال التي أثبتت إن فقدان الماء من المونتمورلونائيت بالتسخين ولغاية درجة 500°C لا يؤدي الى تشوه كامل في التركيب البلوري وبالإمكان استعادة القابلية للتبادل الأيوني عند توفر الظروف لذلك (Sarıkaya et al., 2000). وفي تقدير الباحثين إن التبرير الثاني أكثر منطقية ويتفق مع النتائج المستحصلة.

الاستنتاجات والتوصيات

■ الاستنتاجات

- البنتونايت المنتج من منجم الصفرة يحتوي على عدة معادن ويمثل المونتمورلونائيت والباليجورسكايت أكثر من 85% من مكوناته المعدنية ويعتبر الكالسايت الملوث المعدني الأساس في هذه الأطيان وتشترك معظم العناصر الكيميائية في أكثر من معدن.
- بينت هذه الدراسة وجود ارتباط ايجابي ذو موثوقية عالية بين محتوى المونتمورلونائيت وسعة التبادل الأيوني في أطيان "البنتونايت" التي تنتجها الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين وإمكانية اعتماد سعة التبادل الأيوني في تقدير محتوى المونتمورلونائيت بموثوقية معقولة لا تقل عن موثوقية طريقة حيود الأشعة السينية في التقدير، فضلاً عن إمكانية تقدير ذلك من محتوى الألومينا في الأطيان.
- لا يوجد تدهور مهم في سعة التبادل الأيوني للأطيان موضوع الدراسة بسبب التسخين ولغاية درجة حرارة 500°C ، حيث يبقى معدن المونتمورلونائيت محافظاً على قابليته لاسترداد الماء المفقود في هذه الدرجة لعدم حصول تشويه في التركيب البلوري.

■ التوصيات

- اعتماد محتوى المونتمورلونائيت في الخام على إنه العامل الحاكم في المواصفة التسويقية واعتماد نسبة مونتمورلونائيت لا تقل عن 70%، وذلك للمحافظة على جودة المنتج.
- تقدر هذه النسبة بواسطة سعة التبادل الأيوني (CEC) التي تقاس بطريقة المثل الأزرق وتدقق عند الحاجة بحيود الأشعة السينية أو بالمقارنة مع محتوى الأطيان من الألومينا.
- تجنب تسخين الأطيان الى درجات حرارية أكثر من 500°C في مراحل التجفيف والطحن وأية عمليات صناعية لاحقة، تجنباً لحصول تدهور في سعة التبادل الأيوني لهذه الأطيان وبالتالي انخفاض كفاءتها الصناعية.

شكر وتقدير

يتقدم الباحثون بجزيل الشكر والامتنان الى الدكتور عبد الوهاب عبد الرزاق العجيل لقراءته مسودة البحث وتقديمه مقترحات بناءة لإغنائه، والشكر موصول الى كادر المختبرات الكيميائية في الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين على المساعدة في قياسات سعة التبادل الأيوني وتهيئة العينات القياسية. كما نقدم شكرنا وتقديرنا الى الأنسة زينب صالح هدو (مبرمج أقدم) والسيد حيدر حافظ طه (مدير فني) على جهودهما في طباعة وتنضيد البحث وسكرتير تحرير المجلة لجهودهم ودقته في التحرير والإخراج والإصدار.

المصادر

- البصام، خلدون وعبد الرحمن، شيما، 2008. سعة التبادل الأيوني في أطيان المونتمورلونيت الصناعية العراقية وإمكانية اعتمادها لتقدير محتوى المونتمورلونيت في الطين المنتج. جيوسرف، تقرير داخلي رقم 3092.
- البصام، خلدون وعبد الرزاق، عبد الوهاب وزينل، ياوز مكي ونوري، إيمان وعبد الأحد، سوزان، 1989. أطيان المونتمورلونيت في الصحراء الغربية وإمكانية تنشيطها للاستعمالات الصناعية. جيوسرف، تقرير داخلي رقم 1809.
- العكيلي، ثامر وعبد الرزاق، عبد الوهاب وأنطوان، رافد والبصام، خلدون والموسوي، علي ومكي، ياوز وحمودي، عادل ووادي، خلف وعبد الأمير، سلمان، 1991. التقرير النهائي لاستعمال البنتونيت العراقي في حفر آبار النفط. جيوسرف، تقرير داخلي رقم 2284.
- خضير، محمد وعبود، أفنان والسعدي، نوال، 1987. تقرير عن التحريات الجيولوجية عن أطيان المونتمورلونيت في منطقة طريفاي، محافظة الأنبار. جيوسرف، تقرير داخلي رقم 1573.
- Abdul Razzak, A., Zaniyal, Y., Nouri, I., Abdul Ahad, S., Anton, R. and Kadhimi, T., 1990. Sodium activation of montmorillonite clay in Western Desert. GEOSURV, int. rep. no. 1867.
- Al-Bassam, K., 1992. Extension of the Safra high-grade montmorillonite claystone reserves, W. Desert. GEOSURV, int. rep. no. 2066.
- Al-Bassam, K. and Al-Sa'adi, N., 1985. A new discovery of montmorillonitic clay deposit in Iraq. Jour. Geol. Soc. Iraq, Vol.18, p. 218 – 229.
- Al-Bassam, K. and Saeed, L., 1989. Mineral investigation of the Upper Cretaceous Safra montmorillonitic claystone deposit, Horan – Traifawi area, W. Desert, Iraq. GEOSURV, int. rep. no. 1922.
- Al-Bassam, K., Mohammad, G. and Saeed, L., 1989. Detailed mineral investigation of high-grade montmorillonite claystone deposit, Horan – Traifawi area, W. Desert. GEOSURV, int. rep. no. 1813.
- Al-Janabi, Y., Al-Sa'adi, N., Zainal, Y., Al-Bassam, K. and Al-Delaimy, M., 1992. GEOSURV Work Procedures, Part 21: Chemical Laboratories. GEOSURV, int. rep. no. 2002.
- Al-Sa'adi, N., 1975. The bentonite rocks. A review of their origin, uses and the techniques used for their study. GEOSURV, int. rep. no. 676.
- Aull, M.E., 2005. Water quality indicators in watershed sub-basin with multiple land uses. M.Sc. Thesis, Worchester Polytechnic Institute, U.K.
- Bala, P., Samantary, B.K. and Srivastava, S.K., 2000. Dehydration transformation in Ca- montmorillonite. Bull Mater. Sci., Vol.23, p. 61 – 67.
- Carrol, D., 1970. Clay Minerals. A guide to their X-ray identification. The Geological Society of America, Special Paper No.126, 80pp.
- Grim, R.E., 1968. Clay Mineralogy, 2nd edit. Mc Graw Hill Book Co., N.Y., 596pp.
- Sarikaya, Y., Onal, M., Baran, B. and Alemadarlu, T., 2000. The effect of thermal treatment on some of the physiochemical properties of a bentonite. Clay and Clay Minerals, Vol.48, p. 557 – 562.
- Schenning, J.A., 2004. Hydraulic performance of polymer-modified bentonite. Postgraduate Thesis, Univ. of South Florida, U.S.A.
- Zainal, Y. and Jargees, S., 1972. Geological report on Qarra Tappa bentonite. GEOSURV, int. rep. no. 546.
- Zainal, Y. and Jargees, S., 1974 Preliminary geological report on Zarlough Clay (bentonite) prospect. GEOSURV, int. rep. no. 578.

الملحق رقم (1)

DETERMINATION OF EXCHANGE CAPACITY
By Ammonium Chloride Method
(Al-Sa'adi, 1975)

Reagents

0.15 N	NH ₄ Cl
0.2 N	HCl
0.2 N	Na OH
40 %	formaldehyde
Phenolphthalene indicator	

Method of work

1. Add 100 ml of 0.15 N NH₄Cl to 4 gm of sample in a 300 ml Erlenmeyer flask mix. for 90 minutes filter; discard the first 10 ml of filtrate, and 50 ml of the rest is pipetted into 500 ml flask.
2. Add 10 drops of the indicator and titrate against 0.2 N HCl. The color changes from yellow – green to grey – rosy.
3. Add 10 ml of 40 % formaldehyde and titrate with 0.2 N Na OH; the color changes from grey – rosy to green, then to rosy. Use the same thing with the blank.

Calculation:

$$\text{C.E.C} = 10 (b - B) \frac{100}{100 - W} \text{ (meq/ 100g)}$$

Where

B = ml of 0.2 N Na OH needed for sample

b = ml of 0.2 N Na OH needed for blank

W= weight of sample (gm)

الملحق رقم (2)

DETERMINATION OF EXCHANGE CAPACITY
By Methylene Blue Method
(Santamarina *et al.*, 2002, in: Schenning, 2004)

1. The bentonite should be dried for 24 to 48 hours at 100° C prior to testing.
2. 1.0 g of dry Fisher Brand, methylene blue hydrochloride powder is weighed and added to 200 ml of Deionized water. The solution should be magnetically stirred for 10 minutes.
3. 0.5 g of the dried bentonite is then measured and placed in a small beaker 20 to 50 ml deionized water should be added and stirred to make a loose homogenous soil suspension. The mass of soil and volume of water are recorded.
4. The methylene blue solution is added in 0.5 ml increments as clay suspension is stirred magnetically for at least 5 minutes.
5. After each addition, a glass rod should be used to remove a small drop of the suspension and place it on Fisher Brand P4 filter paper.
6. The process should be repeated until a permanent blue halo is formed around the drop and the final volume of methylene blue added is recorded.

Calculation:

$$\text{C.E.C.} = \text{MB added (cc)} \times \frac{\text{MB dry wt (g)}}{319.87} \times \frac{1000}{\text{vol of MB solu. (cc)}} \times \frac{100\text{g}}{\text{clay dry wt (g)}} \text{ (meq/ 100g)}$$

الملحق رقم (3)

ESTIMATION OF MONTMORILLONITE CONTENT**By X-ray diffraction****(Al-Sa'adi, 1975 and Al-Bassam *et al.*, 1989)**

Montmorillonite content is estimated by using major reflections (peak area) and peak ratio. A special sample is prepared with 95% montmorillonite content to be used as a standard. A series of standards are then prepared from this primary standard by dilution.

In order to overcome most of the factors that might cause error in the estimation, the ratio of area under the peak 001 to that under the peak 003 is used. A calibration curve is constructed between concentrations of montmorillonite and the 001/ 003 area ratio. The montmorillonite content in all samples is then estimated, accordingly.